第27卷 第1期 2015年1月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.1 Jan. 2015

专题介绍

医用不锈钢表面改性及腐蚀磨损研究进展

王湘鸣[1,2] 章 跃[2] 周广宏[2] 陈昌佐[1] 胡文新[1] 丁红燕[2]

1. 江苏大学 材料科学与工程学院 镇江 212013;
2. 淮阴工学院 江苏省介入医疗器械研究重点实验室 淮安 223003

摘要: 综述了医用不锈钢的表面改性方法及其腐蚀磨损性能,并对提高医用不锈钢腐蚀磨损性能的表面改性发展趋势进行了展望。

关键词: 医用不锈钢 表面改性 腐蚀磨损

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)01-0095-04

1 前言

目前应用最广泛的生物材料多为金属材料,主要包括不锈钢、钛合金、钴基合金以及形状记忆合金等[1]。医用不锈钢因价格低廉、易加工、力学性能优异等特点,是临床应用最多的一类金属植入材料[2]。已在骨科、齿科、心血管介入等医疗领域,以及各类外科手术工具方面得到广泛应用[3]。

医用不锈钢虽然具有优异的综合性能,但是耐磨性和耐蚀性均有待提高。医用不锈钢耐磨性较差,易产生磨损;在生理环境中,由于体液中富含Cl^-而发生腐蚀,造成Ni^{2+}、Cr^{3+}向周围组织扩散及植入材料自身性质的退变[4]。特别是植入材料比如人工关节等在受到滑动摩擦作用时,由于浸没在人体体液内也会受到腐蚀,腐蚀与磨损会共同作用造成材料表面性能加速退变[5]。因此,对不锈钢植入物更应关注其生理环境下的腐蚀磨损性能。通过表面改性技术可以在保留不锈钢的优良综合性能基础上进一步改善其耐腐蚀磨损性能。本文评述了通过表面改性的方法提高医用不锈钢抗腐蚀磨损性能的研究进展,并对其未来发展方向进行了展望。

2 化学热处理

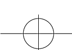
化学热处理就是在一定工艺条件下,通过渗入一定的化学元素改变金属表面层的化学成分和性能的一种热处理工艺,常用渗入元素有C、N、B以及金属Al、Cr等[6]。

Kayali等[7]对316L不锈钢进行表面渗硼处理,并研究了渗硼前后在模拟体液下的腐蚀磨损行为。研究发现316L不锈钢经渗硼处理后其耐腐蚀性能并未得到显著提高,不能有效解决模拟体液的腐蚀加速不锈钢表面微裂纹的萌生的问题,但是与未经渗硼处理的316L不锈钢相比,在模拟体液下的摩擦系数、磨痕深度和磨损率都显著降低。

Sun等[8,9]采用低温等离子体渗碳技术来提高316L不锈钢在0.5 mol/L NaCl溶液中的腐蚀磨损性能。与传统渗碳相比,等离子体渗碳可以在相对低的温度下激活工作气体,产生大量的化学活性粒子。且通过等离子体快速轰击基体表面,可以在相对较短的时间内改变材料表面的成分、结构和性能[10]。研究发现,在滑动摩擦状态下的自腐蚀电流比未滑动摩擦的更大,说明摩擦加速了材料表面的腐蚀速度。但是在滑动摩擦下的动态极化曲线发现:未经处理的自腐蚀电流变大,表面产生了局部点蚀,而渗碳处理的却没有发生点蚀;在滑动摩擦下的静态极化曲线发现,在不同电位下渗碳处理的与未经处理的相比电位更高,即在不同程度的腐蚀环境下渗碳处理都比未经处理的耐腐蚀磨损性能强。通过连续改变载荷与频率发现渗碳处理的再钝化能力更强,说明渗碳层耐腐蚀磨损性能强的原因可能与渗碳层良好的钝化能力有关。

Liu等[11]对316LVM不锈钢进行了低温等离子体渗氮、渗碳与氮碳共渗3种表面处理,研究它们在Ringer's模拟体液下的微动腐蚀性能。结果发现,经三种表面处理后的磨痕中均未检测到O、Cl等化学元素,说明表面改性能够提高材料表面的抗微动腐蚀性能。但以氮碳共渗处理后的微动腐蚀性能最好,这是因为氮碳共渗处理后在不锈钢表层中形成了高硬度的含氮奥氏体,且渗层厚度较大、硬度梯度合理。

定稿日期: 2014-02-20
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51175212) 和江苏省介入医疗器械重点实验室开放基金项目 (JR1206) 资助
作者简介: 王湘鸣,1988年生,硕士生
通讯作者: 丁红燕,E-mail: nanhang1227@gmail.com,研究方向为生物材料的表面改性技术及性能
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.033



低温等离子技术也可以和传统渗金属技术结合，由于渗层是依靠扩散方法形成的，金属元素在表面与基体之间成梯度分布，渗层与基体之间无界面弱化因而无结合强度问题，渗层不易脱落[12]。Wang等[13]通过等离子体表面合金化技术在316L不锈钢表面制备Ti、TiN薄膜，研究了其在模拟体液下的腐蚀磨损性能。发现Ti、TiN薄膜在去离子水与模拟体液的摩擦系数及其波动幅度都相近，且磨损率都降低。说明等离子体表面合金化制备的Ti、TiN提高了316L不锈钢在模拟体液的耐腐蚀磨损性能。

王鹤峰等[14]通过等离子体表面合金化与热氧化复合处理技术结合，在316L不锈钢表面制备了TiO_2、N掺杂TiO_2改性层 (N-TiO_2) 薄膜。研究发现N-TiO_2薄膜在Hank's溶液中的摩擦系数最小，从磨痕形貌比较，TiO_2薄膜在磨损过程中有轻微擦伤，而N-TiO_2薄膜在同样的实验条件下没有被破坏。316L不锈钢基材的比磨损率与N-TiO_2薄膜比磨损率的比值是5.76，N-TiO_2薄膜在模拟体液中表现出更好的抗腐蚀磨损性能。

3 化学气相沉积

化学气相沉积 (CVD) 是通过含有构成薄膜元素的气相化合物、单质与其它气相物质的化学反应产生非挥发性固体物质，并使之以原子态沉积在基底上的技术[15]。CVD技术所形成的膜层致密均匀，膜层与基体结合牢固，薄膜成分易控，设备成本和操作费用相对较低，既适合于批量生产，也适合于连续生产。常用CVD工艺有等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、等离子体辅助化学气相沉积 (PACVD)、激光增强化学气相沉积 (LECVD)。

Yamauchi等[16]通过CVD在奥氏体不锈钢表面沉积类金刚石 (DLC) 薄膜，研究其在腐蚀溶液中的腐蚀磨损性能。研究发现在3%NaCl溶液与酸性溶液中，DLC薄膜的摩擦系数、磨痕深度都很小，提高了奥氏体不锈钢的耐腐蚀磨损性能。Wang等[17]通过PACVD在316L不锈钢表面沉积DLC薄膜，研究了在Hank's溶液下的腐蚀磨损性能。发现DLC薄膜在Hank's溶液中与去离子水中的摩擦系数波动不大且近似，在Hank's溶液下的表面形貌没有明显的磨损。说明DLC薄膜在模拟体液下的摩擦性能比较稳定，且抗腐蚀磨损性能更好。

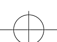
DLC硬度高、耐磨性好、生物相容性好，在生物医学方面已经做了大量的研究，常被用作人体关节的涂层[18]。然而最大的使用问题是DLC的内应力高，内应力高使得DLC与基体之间的结合力变弱，容易发生脱层现象，影响薄膜的腐蚀磨损性能。文献[19]通过Ti金属杂化使碳原子与金属结合，使得碳的部分杂化方式从sp^3转变为sp^2，从而减小了DLC的内应力，增加了DLC与基体的结合力。文献[20]发现制备非晶碳氢 (a-C∶H) 涂层增加了sp^2的含量，提高了内应力。Staia等[21]通过PECVD在316L不锈钢上制备a-C∶H涂层，研究a-C:H涂层在3.5%NaCl溶液、模拟体液的腐蚀磨损行为。发现a-C∶H涂层在3.5%NaCl溶液、模拟体液的摩擦系数均比316L不锈钢低，说明非晶碳氢涂层提高了腐蚀溶液中的摩擦性能。通过对基体与涂层之间应力分析，发现a-C∶H涂层的界面间的临界内应力大约为370 MPa时，当超过临界值时，临界应力强度会超过断裂韧性而加快裂纹的产生，腐蚀溶液通过裂纹加快腐蚀，降低涂层的稳定性、加快涂层的断裂。

通过增加DLC与基体之间合适的中间层也可以降低DLC的内应力，提高DLC与基体的结合力，进而提高薄膜的耐腐蚀磨损性能。Dalibon等[22]研究结果显示，渗氮中间层能提高DLC在316L不锈钢表面的粘附及其干摩擦下的耐磨性。Raveh等[23]研究显示含有游离氢的DLC薄膜能抵抗更为复杂的环境。因此Azzi等[5]通过PECVD沉积DLC薄膜，其中等离子体氮化层与等离子体非晶含氢氮化硅涂层 (a-SiN_x∶H) 分别作为基体与DLC的中间层，进行多层膜在Ringer's体液下的腐蚀磨损实验。通过滑动摩擦作用下的开路电位 (OCP)、电化学阻抗谱 (EIS) 分析，发现中间层为渗氮层的OCP为−650 mV，EIS测得的滑动摩擦前后的极化电阻分别为9.75 MΩ、319 kΩ; a-SiN_x∶H的OCP为−70 mV，极化电阻前后相近。氮化层虽然在干摩擦下提高了耐磨性，但是在模拟体液下耐腐蚀磨损较差。可能是由于在腐蚀过程中腐蚀液体通过气孔的渗透弱化了界面结合力；而a-SiN_x∶H作为阻挡层减小了液体的渗透，并增强了界面结合力，提高了在Ringer's溶液中的抗腐蚀磨损性能。

4 物理气相沉积

物理气相沉积技术 (PVD) 是利用蒸发或溅射等物理形式把材料从靶源移走，然后在真空或半真空的环境下使这些携带能量的蒸气粒子沉积到基片或零件的表面以形成膜层[24]。常用物理气相沉积包括蒸发镀、溅射、离子镀等。

Dearnley等[25]通过非平衡磁控溅射在316L不锈钢表层制备了过饱和的氮化层，并与沉积的CrN薄膜进行比较，研究了在3%NaCl溶液的腐蚀磨损性能。研究结果表明，虽然通过擦伤电极法与往复单向的腐蚀磨损实验发现氮化层的电流与磨损率比未



处理都有所降低，但是发现氮化层有气泡产生，且对摩副的粗糙度较大，而CrN和对摩副的表面粗糙度较小。可能是由于摩擦力破坏了表面的钝化膜，钝化膜来不及修复，从而使腐蚀性液体通过氮化物涂层的气孔，进入进一步腐蚀涂层，加速了涂层的脱落。因此，物理气相沉积的氮化层的耐腐蚀磨损性能仍有待提高。

TiN耐磨性好且能极大地提高不锈钢在腐蚀溶液的耐蚀性。因此Wang等[17]通过等离子体辅助物理气相沉积在316L不锈钢表面制备TiN薄膜，研究了其在Hank's溶液下的腐蚀磨损性能。结果表明：与未经处理的316L不锈钢相比，TiN涂层在模拟体液下的摩擦系数更低，耐磨性更好，且Hank's溶液对TiN薄膜的影响较小，耐腐蚀磨损性能较强。Gispert等[26]利用PVD在316L不锈钢表面制备了TiN、TiNbN和TiCN薄膜，发现在Hank's溶液中沉积了TiN、TiNbN和TiCN薄膜与未处理的相比摩擦系数更小、磨损量低了2-3个数量级，TiN和TiCN薄膜在Hank's溶液中的抗腐蚀磨损性能更好。

Rossi等[27]通过PVD在奥氏体不锈钢表面制备了TiN、TiN/Ti、(Ti，Cr)N薄膜，在0.1 mol/L的NaCl溶液进行腐蚀磨损实验，结果显示在滑动摩擦下的TiN/Ti的OCP分别比TiN、(Ti，Cr)N提高了−100和−200 mV，且TiN、(Ti,Cr) N薄膜有分层现象，而TiN/Ti无明显分层现象。原因可能与残余内应力有关，TiN、(Ti,Cr)N、TiN/Ti的内应力分别为−8.4，−17和−7.6 GPa，Ti层的低屈服强度减少了TiN沉积时塑性变形，所以TiN/Ti在模拟体液下耐腐蚀磨损性能更好。

在医用人造关节中，超高分子聚乙烯 (UHMWPE) 作为连接件已经被广泛使用。在复杂的人体环境内不仅要提高植入金属的耐腐蚀磨损性能，也要相应的保证UHMWPE的耐腐蚀磨损性能，提高两者之间的匹配度。Hoseini等[28]通过磁控溅射在316L不锈钢上制备TiN、微粒体-TiN、DLC薄膜，研究在牛血清下316L不锈钢/UHMWPE的腐蚀磨损性能。发现PVD沉积的DLC薄膜的摩擦系数、磨损率并未得到改善；而与316L不锈钢相比，TiN薄膜、加入微晶颗粒的TiN薄膜的摩擦系数、磨损率分别降低了4倍和5倍。在加入微晶颗粒的TiN薄膜为对摩副时，UHMWPE的磨损率更小，微粒体-TiN提高了316L不锈钢/ UHMWPE的腐蚀磨损性能。

5 离子注入

离子注入技术是将高能离子注入到材料表面，使表面晶体点阵结构发生变化，从而改变表面性能。离子注入技术有常规束线离子注入和等离子体浸没离子注入 (PIII) 技术。常规束线离子注入一般束斑很小，很难保证较大区域内均匀注入，PIII解决了常规束线离子注入技术的视线限制，提高了注入的均匀性。

Saklakoğlu等[29]通过PIII技术在316L不锈钢表面注入N^+、C^{4+}，研究了在Ringer's溶液中316L不锈钢/UHMWPE的腐蚀磨损性能。与316L不锈钢比较，离子注入N、C可以降低摩擦系数、也降低了对摩副UHMWPE的磨损率，提高了316L不锈钢/UHMWPE的腐蚀磨损性能。其中N、C共注的316L不锈钢摩擦系数最低，但是N、C共注入反而提高了对摩副的磨损率。可能是由于N^+注入提高了316L不锈钢表面的硬度，促使了对摩副在Ringer's溶液中的磨损率提高。

TiN作为陶瓷涂层有很好的生物相容性、硬度、耐腐蚀磨损等性能。文献[30,31]发现多种离子注入到TiN薄膜中会提高薄膜的耐磨性。C^{4+}注入到TiN涂层中可以提高硬度值，N^+注入可以提高硬度值也可以降低硬度值，主要取决于N^+注入工艺。Gispert等[32]通过Cl^-注入到316L不锈钢表面的TiN薄膜中，发现在未加与加入白蛋白的Hank's平衡盐溶液(HBSS) 中，Cl^-注入后的摩擦系数比未离子注入或者Ar离子注入的摩擦系数与对摩副UHMWPE磨损率都低，特别是在加入白蛋白的HBSS溶液更低。溶液中的$CaCO_3$对于涂层摩擦性能影响最大，由于Cl^-注入可以降低HBSS的过饱和，降低$CaCO_3$的沉淀，从而提高了耐磨性。另外，Cl的氧化能力强使得TiN氧化成TiO_2。TiO_2的硬度是1000 HV，TiN的硬度是2500 HV，通过Cl^-注入可实现TiN硬度的降低。聚合物的磨损机制主要是二体磨损，较软的对摩副会使得聚合物的磨损率更低。文献[33]发现白蛋白的加入可以吸附到表面，从而减少对摩副之间的作用，降低了摩擦系数。总之，Cl^-注入加大了UHMWPE/不锈钢的匹配度，提高了人造关节的抗腐蚀磨损性能。

医用不锈钢常用表面改性技术除了以上几种还有溶胶凝胶、等离子体喷涂等表面改性方法，对于医用不锈钢表面改性后耐磨性与耐蚀性都已进行了研究，但是有关腐蚀磨损方面的研究还没有报道。

6 结束语

由于医用不锈钢植入物在人体内服役环境复杂，需要同时提高耐磨性与耐腐蚀性。近年来国内外学者已通过表面改性方法对这一问题展开了研究。(1) 复合技术—将多种技术结合起来，对表面改

性技术进行优化，取长补短，使医用不锈钢的应用更为广泛。(2) 复合膜层设计—由于植入体材料表面服役环境复杂，单一改性层较难同时提高耐磨性与耐蚀性。因此将多种膜层结合起来，设计出不同的梯度薄膜层，发挥各自优点，提高使用性能。但很多医用不锈钢表面改性技术都停留在研究阶段，并未真正应用于临床。因此，通过设计更为理想的表面涂层、运用更为合理的复合技术开发出生物相容性和耐腐蚀磨损等综合性能更优的新型医用不锈钢，有望逐步解决医用不锈钢在临床应用中存在的问题，使表面改性后的不锈钢在生物应用中发挥更好的作用。

参考文献

[1] Talha M, Behera C K, Sinha O P. A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications [J]. Mater. Sci. Eng., 2013, C33: 3563

[2] Fu T, Wen C S, Lu J, et al. Sol-gel derived TiO_2 coating on plasma nitrided 316L stainless steel [J]. Vacuum, 2007, 86(9): 1402

[3] 杨柯, 任玲, 任伊宾. 医用不锈钢研究新进展 [J]. 中国医疗器械信息, 2012, 7: 14

[4] 任伊宾, 杨柯, 杨勇. 新型生物医用金属材料的研究和进展 [J]. 材料导报, 2002, 16(2): 12

[5] Azzi M, Paquette M, Szpunar J A, et al. Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel [J]. Wear, 2009, 267(5): 860

[6] 张代东. 机械工程材料应用基础 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2009

[7] Kayali Y, Büyüksagis A, Yalçin Y. Corrosion and wear behaviors of boronized AISI 316L stainless steel [J]. Met. Mater. Int., 2013, 19 (5): 1053

[8] Sun Y, Li X, Bell T. Low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steel for improved wear and corrosion resistance [J]. Surf. Eng., 1999, 15(l): 49

[9] Sun Y. Tribocorrosion behavior of low temperature plasma carburized stainless steel [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 228: S342

[10] 赵化侨. 等离子体化学与工艺 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993

[11] Liu J, Dong H, Buhagiar J, et al. Effect of low-temperature plasma carbonitriding on the fretting behaviour of 316LVM medical grade austenitic stainless steels [J]. Wear, 2011, 271(9): 1490

[12] 周幸福, 褚道葆, 林昌健. 不锈钢表面纳米TiO_2膜的制备及其耐蚀性能 [J]. 材料保护, 2002, 35(7): 4

[13] Wang H F, Shu X F, Liu E Q, et al. Assessments on corrosion, tribological and impact fatigue performance of Ti- and TiN-coated stainless steel by plasma surface alloying technique [J]. Surf. Coat. Technol., 2014, 239: 123

[14] 王鹤峰. 不锈钢表面氮掺杂二氧化钛薄膜的制备及其性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2011

[15] 卫敏仲. 医用金属材料表面改性与修饰的研究进展 [J]. 透析与人工器官, 2005, 16(1): 32

[16] Yamauchi N, Okamoto A, Tukahara H, et al. Friction and wear of DLC films on 304 austenitic stainless steel in corrosive solutions [J]. Surf. Coat. Technol., 2003, 174: 465

[17] Wang L, Su J F, Nie X. Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN- and DLC-coated stainless steels in a simulated body fluid environment [J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 205(5): 1599

[18] Bendavid A, Martin P J, Comte C, et al. The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapor deposition [J]. Diamond Related Mater., 2007, 16(8): 1616

[19] Qiang L, Zhang B, Zhou Y, et al. Improving the internal stress and wear resistance of DLC film by low content Ti doping [J]. Solid State Sci., 2013, 20: 17

[20] Love C A, Cook R B, Harvey T J, et al. Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants —A review [J]. Tribol. Int., 2013, 63: 141

[21] Staia M H, Puchi-Cabrera E S, Iost A, et al. Sliding wear of a-C:H coatings against alumina in corrosive media [J]. Diamond Related Mater., 2013, 38: 139

[22] Dalibon E L, Charadia R, Cabo A, et al. Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 235: 735

[23] Raveh A, Martinu L, Hawthorne H M, et al. Mechanical and tribological properties of dual-frequency plasma-deposited diamond-like carbon [J]. Surf. Coat. Technol., 1993, 58(1): 45

[24] 雷世雄, 汪洋, 刘兰轩. 不锈钢表面强化处理技术的新进展 [J]. 科技进展, 2010, 4: 8

[25] Dearnley P A, Aldrich-Smith G. Corrosion-wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels [J]. Wear, 2004, 256 (5): 491

[26] Gispert M P, Serro A P, Colaco R. Wear of ceramic coated metal-on-metal bearings used for hip replacement [J]. Wear, 2007, 263 (7): 1060

[27] Rossi S, Fedrizzi L, Leoni M, et al. (Ti,Cr) N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Wear-corrosion behaviour [J]. Thin Solid Films, 1999, 350(1): 161

[28] Hoseini M, Jedenmalm A, Boldizar A. Tribological investigation of coatings for artificial joints [J]. Wear, 2008, 264(11): 958

[29] Saklakoğlu N, Saklakoğlu I E, Short K T, et al. Tribological behavior of PIII treated AISI 316 L austenitic stainless steel against UHMWPE counterface [J]. Wear, 2006, 261(3): 264

[30] Seidel F, Stock H R, Mayr P. Carbon, nitrogen and oxygen implantation into TiN coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 1998, 108: 271

[31] Manory R R, Li C L, Fountzoulas C, et al. Effect of nitrogen ion-implantation on the tribological properties and hardness of TiN films [J]. Mater. Sci. Eng., 1998, C253(1): 319

[32] Gispert M P, Serro A P, Colaco R, et al. Tribological behaviour of Cl-implanted TiN coatings for biomedical applications [J]. Wear, 2007, 262(11): 1337

[33] Widmer M R, Heuberger M, Spencer N D, et al. Influence of polymer surface chemistry on frictional properties under protein lubrication conditions: implications for hip-implant design [J]. Tribol. Lett., 2001, 10(1/2): 111

